

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Shuichi MAFUNE et al.)
)
Serial No.: not yet assigned)
)
Filed: March 26, 2004)

For: METHOD OF PRODUCING PEROVSKITE COMPLEX OXIDE AND
PRECURSOR SUBSTANCE USED IN THE METHOD

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

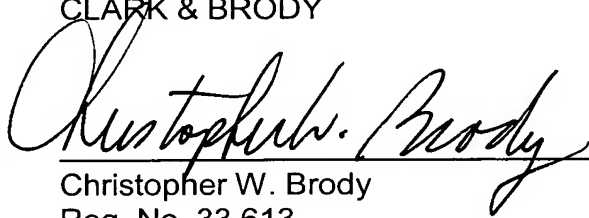
Sir:

Applicant for the above-identified application, by his attorney, hereby claims the priority date under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-090080, filed March 28, 2003, and Japanese Patent Application No. 2003-402935, filed December 2, 2003, and acknowledged in the Declaration of the subject application. A certified copy of each Application is attached.

Respectfully submitted,

CLARK & BRODY

By



Christopher W. Brody
Reg. No. 33,613

1750 K Street, NW, Suite 600
Washington, DC 20006
Telephone: 202-835-1111
Facsimile: 202-835-1755
Docket No.: 12065-0011
Date: March 26, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

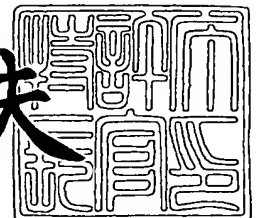
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 0 8 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 0 0 8 0]

出 願 人 同和鉱業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 6 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 D1000459

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 3/10

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会
社内

 【氏名】 間船 修一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式会
社内

 【氏名】 須田 久

【特許出願人】

 【識別番号】 000224798

 【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100076130

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 和田 憲治

【選任した代理人】

 【識別番号】 100101557

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 萩原 康司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 004547

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペロブスカイト型複合酸化物の製造法およびその方法に使用する前駆体物質。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類元素 R の少なくとも 1 種と遷移金属元素 T の少なくとも 1 種を含有する粉状原料からなる前駆体物質を熱処理してペロブスカイト (RTO₃) 型の複合酸化物相を生成させるさいに、前記の前駆体物質料として該複合酸化物を生成するに必要な量比の R および T 成分を含有する非晶質物質を使用することを特徴とするペロブスカイト型複合酸化物の製造法。

【請求項 2】 前駆体物質を 400℃～700℃の温度で熱処理してペロブスカイト型複合酸化物相を生成させる請求項 1 に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造法。

【請求項 3】 該非晶質物質は、R イオンと T イオンを含有する水溶液から沈殿剤を用いて沈殿させた沈殿物質である請求項 1 に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造法。

【請求項 4】 該非晶質物質は、R の鉍酸塩と T の鉍酸塩を溶解した水溶液と炭酸アルカリを反応温度 60℃以下で且つ pH 6～10 の範囲で反応させて得た沈殿物質である請求項 1 に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造法。

【請求項 5】 ペロブスカイト型複合酸化物は 10 m²/g を超える比表面積 (BET 法による比表面積) を有する請求項 1 ないし 4 に記載のペロブスカイト型複合酸化物の製造法。

【請求項 6】 熱処理に供してペロブスカイト型の複合酸化物相を生成させるための前駆体物質であって、該複合酸化物を生成するに必要な量比の R 成分および T 成分を含有する非晶質物質からなるペロブスカイト型複合酸化物の前駆体物質。ただし、R は希土類元素の少なくとも 1 種、T は遷移金属元素の少なくとも 1 種を表す。

【請求項 7】 R の一部がアルカリ土類金属で置換されている請求項 6 に記載の前駆体物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒径が小さく比表面積の大きいペロブスカイト型複合酸化物を安価に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ペロブスカイト型複合酸化物は、触媒、超伝導酸化物、圧電体、センサー、燃料電池の電解質などの各種用途への適用が試みられている。触媒やセンサーなどでは、物質間の相互作用を利用するので、その表面における作用点の大小がその特性を大きく左右する。従って、比表面積が大きいほど、大きな活性が期待できる。

【0003】

しかし従来の製造法によれば、例えば非特許文献1においてN. YAMAZOE AND Y. TERAOKA らにより報告されているように、セラミックス法、蓚酸塩熱分解法、酢酸塩熱分解法などによって得られるペロブスカイト型複合酸化物は、その比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるために、触媒、センサーに使用した場合に十分な性能が得られないことがあった。

【0004】

高い比表面積のペロブスカイト型複合酸化物を得るためには、より低温でペロブスカイト型複合酸化物を結晶成長させることが必要となる。最近では、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のペロブスカイト型複合酸化物が報告されているようになった。例えば、クエン酸分解法、シアン塩分解法、フリーズドライ法などでは $500\sim 700$ の温度範囲からペロブスカイト型複合酸化物を得ることが可能であるとされている。

【0005】

【非特許文献1】 Catalysis Today, p.175-199, 8(1990)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来のセラミックス法、蓚酸塩熱分解法、酢酸塩熱分解法は、原材料である前

躯体の粒径が一般に大きく（例えば最小でもサブミクロンオーダーである）且つ不均一であるため、ペロブスカイト型複合酸化物の結晶相が生成するには構成元素が長い距離を拡散しなければならないため、850℃以上の高温での熱処理が必要であり、そのため、得られたペロブスカイト型複合酸化物の比表面積が10 m²/g 以下の低い値しか得られないという問題があった。

【0007】

この点を改善するために、クエン酸分解法、シアン塩分解法、フリーズドライ法などが提案された。これらの方法では500～700℃の温度範囲からペロブスカイト型複合酸化物を得ることができるため、より高い比表面積のペロブスカイト複合酸化物を得ることができる。しかし、クエン酸錯体法では、乾燥、焼成時に窒素酸化物等の有毒ガスが発生するために発生する有毒ガスの対策が必要であること、シアン塩分解法では、原料として有毒なシアン塩を用いなければならないこと、フリーズドライ法では低温減圧が必要であるため複雑な装置が必要となる。従って、これらの製法にも環境対策及び製造コスト上の問題があり、工業的に有利な方法とは言い難い。

【0008】

したがって、本発明はこのような問題の解決を目的としたものであり、有害物質の使用や発生を伴わない安全な方法により、高い比表面積をもつペロブスカイト型複合酸化物を工業的規模で再現性よく且つ安価に製造することを課題としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決すべく、本発明者らはまず従来から報告されているペロブスカイト型複合酸化物の反応過程を詳細に検討したが、従来法において共通して言えることは、ペロブスカイト型複合酸化物は、水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩、シアン塩、酸化物などの結晶性中間物質を経由していると言える。結晶性の中間物質を経由して目的物質であるペロブスカイト型複合酸化物を得ようとした場合には、必然的に高温で長時間の熱処理を必要となることになる。結晶性中間物質を経ないならば、低温での熱処理でペロブスカイト型複合酸化物が得られる

可能性がある。

【0010】

本発明はこの点に着目してなされたものであり、水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、酢酸塩、シアン塩、酸化物などの結晶性中間物質を経ずに、ペロブスカイト型複合酸化物相を生成させることを要旨とする。すなわち、本発明によれば、希土類元素Rの少なくとも1種と遷移金属元素Tの少なくとも1種を含有する粉状原料からなる前駆体物質を熱処理してペロブスカイト (RTO_3) 型の複合酸化物相を生成させるさいに、前記の前駆体物質料として該複合酸化物を生成するに必要な量比のRおよびT成分を含有する非晶質物質を使用することを特徴とするペロブスカイト型複合酸化物の製造法を提供する。

【0011】

この非晶質物質を熱処理すると前記のような結晶性中間物質を経ずに直接ペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。その熱処理温度も400℃程度の低温からペロブスカイト型複合酸化物相を生成させることが可能であり、実際には400℃～700℃の熱処理温度において、結晶性中間物質を経ずにペロブスカイト型複合酸化物相を生成させることができる。

【0012】

この前駆体物質としての非晶質物質は、RイオンとTイオンを含有する水溶液から沈殿剤を用いて沈殿させるという湿式法で得ることができる。具体的には、Rの鉍酸塩とTの鉍酸塩を溶解した水溶液と炭酸アルカリを反応温度60℃以下で且つpH6～10の範囲で反応させて得た沈殿物質を回収すればよい。

【0013】

したがって本発明によれば、熱処理に供してペロブスカイト型の複合酸化物相を生成させるための前駆体物質であって、該複合酸化物を生成するに必要な量比のR成分およびT成分を含有する非晶質物質からなるペロブスカイト型複合酸化物の前駆体物質を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

ペロブスカイト型複合酸化物は、一般式 RTO_3 (R: 希土類元素の少なくと

も 1 種, T: 遷移金属元素の少なくとも 1 種) で表すことができる。本発明によれば, 従来のように水酸化物, 炭酸塩, 蓆酸塩, 酢酸塩, シアン塩, 酸化物などの結晶性中間物質を経由することなく, 非晶質材料から直接ペロブスカイト型複合酸化物を得る反応経路をたどることによって, より低温でかつ短時間の熱処理条件で目的物質であるペロブスカイト型複合酸化物を製造する。R としては特に限定されないが, Y, La, Ce, Nd, Sm, Pr 等であることができる。T としては特に限定されないが, Co, Fe, Ni, Mn, Cu, Cr, V, Nb, Ti, Zr, Pt, Pd, Ru, Rh 等であることができる。

【0015】

ペロブスカイト型複合酸化物を製造するための前駆体としての非晶質材料は, R 元素と T 元素を含む粉状の非晶質物質であり, このような前駆体は, これらの元素イオンを含む水溶液から適正な方法によって沈殿させる湿式法によって得ることができる。

【0016】

本発明の高比表面積ペロブスカイト型複合酸化物を得るための前駆体物質は, 希土類元素類の少なくとも 1 種と遷移金属元素類の少なくとも 1 種を主要構成成分とし, 該複合酸化物を生成するに必要な量比の R および T 成分を含有する非晶質材料である。従って, X 線回折像はブロードな状態のままであり, 明確なピークは存在しない。この非晶質物質はペロブスカイト型複合酸化物を得るための熱処理温度に至るまでその非晶質状態を維持していることが望ましい。

【0017】

このような非晶質な前駆体は, R 元素と T 元素のイオンを含む水溶液と, 炭酸アルカリなどの沈殿剤を, 反応温度 60℃以下, pH 6~10 の条件で反応させて得られる沈殿生成物を液から分離し洗浄・乾燥することによって得ることができる。より具体的には, R の硝酸塩, 硫酸塩, 塩化物等の水溶性鉍酸塩と, T の硝酸塩, 硫酸塩, 塩化物等の水溶性鉍酸塩を, R 元素と T 元素のモル比がほぼ 1:1 となるように溶解した水溶液を準備し (R 元素は 2 成分以上であってもよく, T 元素も 2 成分以上であってもよい。その場合にも両者の全体としてモル比がほぼ 1:1 となるように各成分を溶解するのがよい), 炭酸アルカリを使用して

沈殿させる。ただし、R 元素と T 元素のモル比は、理想的にはほぼ 1 : 1 とするのがよいが、必ずしも 1 : 1 でなくても、ペロブスカイト型複合酸化物を形成できることもある。したがって、R 元素と T 元素のモル比は 1 : 1 から多少ずれても、ペロブスカイト型複合酸化物が形成できるような値であればよい。

【0018】

なお、R と T を主要構成成分としたうえ、これら R または T の一部をアルカリ金属またはアルカリ土類金属と置換することもできる。このようなアルカリまたはアルカリ土類金属で R または T の一部を置換したペロブスカイト型複合酸化物を製造する場合にも、アルカリまたはアルカリ土類金属のイオンを沈殿生成のための液に含有させればよく、これによって、前記同様に、非晶質の前駆体物質を得ることができる。アルカリまたはアルカリ土類金属としては、Li, K, Na, Mg, Sr, Ca, Ba 等を挙げることができる。また、本発明の効果を妨げない範囲内であれば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの担体材料やこれらの複合酸化物といった耐熱性担体材料を前駆体物質に添加することも可能である。この場合には、このような担持物質とともに前駆体物質を熱処理することによって、これらの担体材料にペロブスカイト型複合酸化物が担持された状態のものが得られる。

【0019】

沈殿を生成させる液中の R および T のイオン濃度は、用いる塩類の溶解度によって上限が決まるが、R および／または T の結晶性化合物が析出しない状態が望ましく、通常は、R と T の合計イオン濃度が 0.01 ~ 0.30 mol/L 程度の範囲であるのが望ましい。

【0020】

この液から非晶質の沈殿を得るには、沈殿剤として炭酸アルカリを用いる必要がある。炭酸アルカリとしては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等を使用することができ、必要に応じて、水酸化ナトリウム、アンモニア等の塩基を加えることも可能である。また、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリを用いて沈殿を形成した後、炭酸ガスを吹き込むことによっても高比表面積ペロブスカイト型複合酸化物の前駆体である非

晶質材料を得ることも可能である。

【0021】

非晶質の沈殿を得るには、液の pH を 6 ～ 10 の範囲に制御する必要がある。pH が 6 未満の領域では、希土類元素 R が沈殿を形成しない場合があるので不適切である。他方、pH が 10 を超える領域では、生成する沈殿の非晶質化が十分に進行せずに、水酸化物などの結晶性の沈殿を形成する場合があるため不適切である。従って、非晶質の前駆体物質を得るには、pH = 6 ～ 10 の範囲に制御して沈殿を生成させる必要がある。

【0022】

また、非晶質の沈殿を得るには、反応温度を 60℃以下にする必要がある。60℃を超える温度領域で反応を開始した場合、希土類金属元素 R または遷移金属 T の結晶性の化合物粒子が生成する場合があり、前駆体物質の非晶質化を妨げるので好ましくない。

【0023】

生成した沈殿は、濾過、遠心沈降、デカンテーション等により固液分離し、水洗を行って不純物イオンの残留を少なくするのが望ましい。得られた非晶質の沈殿物を自然乾燥、加熱乾燥、真空乾燥等の方法で乾燥させ、乾燥処理後に必要に応じて粉碎処理や分級処理を実施する。

【0024】

このようにして得た非晶質物質はペロブスカイト型複合酸化物を得るための前駆体物質として好適である。すなわちこの前駆体物質を熱処理することによってペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。熱処理温度は、ペロブスカイト型複合酸化物を得られる限り特に限定されないが、400～1000℃、好ましくは400～700℃程度とすれば良い。熱処理雰囲気は、大気中または酸化性雰囲気中であれば良く、ペロブスカイト型複合酸化物が得られる酸素濃度、温度範囲ならば窒素雰囲気等でもよい。

【0025】

本発明はペロブスカイト型複合酸化物を得るための前駆体物質として非晶質物質を使用する点に特徴があるので、この点についてさらに説明する。本発明者ら

は前記のように中和剤として炭酸アルカリを使用し、pHおよび反応温度を適正に制御することによって非晶質の沈殿を得ることができることを見い出したが、この非晶質の沈殿を固液分離し乾燥して得た前駆体物質は、熱処理時に他の結晶相を経由することなくペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。すなわち500℃の熱処理温度でもペロブスカイト酸化物の結晶相を生成させることが出来る。この様子をX線回折像の図1に示した。

【0026】

図1は後記の実施例1の沈殿物の乾燥品を温度を変えて熱処理した場合の各熱処理品のX線回折パターンを対比したものであるが、熱処理する前の乾燥品はブロードなパターンをもつ非晶質物質であり、これを400℃で熱処理しても非晶質状態を維持していること、そして、500℃という比較的低い温度領域から LaCoO_3 のペロブスカイト酸化物相が生成することがわかる。また、図2は実施例1で得られた沈殿物の電子顕微鏡写真を示したものであるが、LaとCoが緻密に混合されたものであることがわかる。すなわち、LaとCoが緻密に混合された大きな比表面積をもつ非晶質物質から500℃程度の低い熱処理温度でペロブスカイト型複合酸化物が直接的に生成することがわかる。このことが、高い比表面積をもつペロブスカイト型複合酸化物の製造を可能にする。

【0027】

一般に、湿式法でRとTの中和殿物を得る場合に中和剤として水酸化アルカリを用いた場合には水酸化物の沈殿が生成する。この沈殿を乾燥し熱処理すると、水酸化物は、酸化物を経由してペロブスカイト型複合酸化物となる。この場合には、その熱処理温度が500℃程度ではR(La)やT(Co)の酸化物が存在し、目的物質であるペロブスカイト型複合酸化物相がほとんど得られない。熱処理温度を700℃に高めてもランタン酸化物などの若干の不純物相を含んでしまいペロブスカイト型複合酸化物の単一相を得ることができない。この様子を図3のX線回折像に示す。

【0028】

図3は後記の比較例の沈殿物（水酸化ナトリウムを中和剤とした沈殿物）を乾燥し、熱処理温度を変えた得た各熱処理品のX線回折パターンを対比したもので

あるが、熱処理する前の乾燥品は $\text{La}(\text{OH})_3$ や CoOOH 等の結晶を含んでおり、これを $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理すると La や Co の酸化物の結晶が多くなり、 700°C ではペロブスカイト型複合酸化物相が支配的となるが、それでも La 酸化物を含んでおり、 1000°C になるとペロブスカイト型複合酸化物相の単相となることがわかる。なお、図4には当該比較例の沈殿物の電子顕微鏡写真を示したものであるが、図中に見える針状粒子は水酸化ランタン、六角板状粒子は水酸化コバルトである。すなわち、この沈殿物中には水酸化ランタンと水酸化コバルトが別々に生成し、どんなに均一混合を行っても粒子レベルでの均一化は困難である。したがって、このような水酸化物を経由するような比較例の方法でペロブスカイト型複合酸化物の合成を行なう場合には、目的物質であるペロブスカイト型複合酸化物の結晶相を得るためには、より高温の熱処理温度が必要となり、このためにペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は一般に $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下に減少してしまう。

【0029】

これに対して、非晶質物質を前駆体物質とする本発明では低い熱処理温度でペロブスカイト型複合酸化物相を生成できるので、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。このような高い比表面積を有するペロブスカイト型複合酸化物は表面活性に優れるので、触媒やセンサーとして従来のものにはない優れた機能を発揮できる。

【0030】

【実施例】

〔実施例1〕

硝酸ランタンと硝酸コバルトを、ランタン元素とコバルト元素のモル比が1:1となるように混合した。この混合物を、ランタン元素とコバルト元素の液中モル濃度がそれぞれ 0.2 mol/L となるように水に添加して原料溶液を得た。この溶液を攪拌しながら溶液の温度を 25°C に調整し、温度が 25°C に到達した段階で、沈殿剤として炭酸アンモニウム溶液を添加しながら $\text{pH} = 8$ に調整した。その後、反応温度を 25°C に保ちながら攪拌を12時間継続することにより、沈殿

の生成を十分進行させた。得られた沈殿を濾過して回収した後、水洗し、110℃で乾燥した。得られた粉末を前駆体粉と言う。

【0031】

得られた前駆体粉の比表面積をBET法で測定したところ109.0m²/gであった。また、この前駆体粉のX線粉末回折を行ったところ、図1に示すようにピークが現れないブロードな回折結果となり、非晶質材料であることが確認された。さらに、この前駆体粉の電子顕微鏡写真を図2に示した。

【0032】

次に、該前駆体粉を大気雰囲気下で500℃で熱処理して焼成した。得られた焼成体の比表面積をBET法で測定したところ49.3m²/gであった。またX線粉末回折では、図1に示すようにLaCoO₃のペロブスカイト型複合酸化物相であることが確認された。

【0033】

さらに、該前駆体粉に対し、熱処理温度を400℃、600℃、700℃、1000℃に代えた以外は同様の熱処理を行い、得られた焼成品の比表面積を測定した結果を表1に、X線粉末回折の結果を図1に併記した。

【0034】

【表1】

熱処理温度 (℃)	比表面積 (m ² /g)	X線粉末回折結果
110	109.0	非晶質
400	77.5	非晶質
500	49.3	LaCoO ₃
600	36.3	LaCoO ₃
700	23.4	LaCoO ₃
1000	0.1	LaCoO ₃

【0035】

表1および図1の結果から、本例で得られた前駆体粉は、400℃でも非晶質を維持しており、500℃付近からペロブスカイト型複合酸化物相を生成することがわかる。

【0036】

〔実施例 2〕

硝酸ランタンと硝酸ストロンチウムと硝酸コバルトを、ランタン元素とストロンチウム元素とコバルト元素のモル比が 0.9 : 0.1 : 1 となるように混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。

【0037】

得られた前駆体粉を熱処理温度 700℃で焼成した。得られた焼成体の比表面積は $17.3 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であった。

【0038】

〔実施例 3〕

硝酸ランタンと硝酸ストロンチウムと硝酸コバルトを、ランタン元素とストロンチウム元素とコバルト元素のモル比が 0.8 : 0.2 : 1 となるように混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。

得られた前駆体粉を熱処理温度 700℃で焼成した。得られた焼成体の比表面積は $26.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であった。

【0039】

〔実施例 4〕

硝酸ランタンと硝酸ストロンチウムと硝酸コバルトを、ランタン元素とストロンチウム元素とコバルト元素のモル比が 0.7 : 0.3 : 1 となるように混合した以外は、実施例 1 を繰り返した。

【0040】

得られた前駆体粉を熱処理温度 700℃で焼成した。得られた焼成体の比表面積は $26.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ のペロブスカイト型複合酸化物であった。

【0041】

〔実施例 5〕

沈殿剤として炭酸水素アンモニウムを用いた以外は、実施例 1 を繰り返した。

得られた前駆体粉を熱処理温度 700℃で焼成した。得られた焼成体の比表面積は $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 LaCoO_3 のペロブスカイト型複合酸化物であった。

【0042】

〔実施例 6〕

沈殿剤として炭酸ナトリウムを用いた以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた前駆体粉を熱処理温度 700℃で焼成した。得られた焼成体の比表面積は $15 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 LaCoO_3 のペロブスカイト型複合酸化物であった。

【0043】

〔実施例 7〕

沈殿剤として炭酸水素ナトリウムを用いた以外は、実施例 1 を繰り返した。得られた前駆体粉を熱処理温度 700℃で焼成した。得られた焼成体の比表面積は $16.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。この焼成体の X 線粉末回折を行った結果、 LaCoO_3 のペロブスカイト型複合酸化物であった。

【0044】

〔比較例〕

沈殿剤として水酸化ナトリウムを添加しながら pH を 12 に調整した以外は、実施例 1 と同様に沈殿を生成させた。得られた沈殿を濾過、水洗、乾燥した。この前駆体粉の比表面積 (BET 法) は $98.1 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、その X 線粉末回折を行った結果、図 3 に示すように、水酸化ランタンと水酸化コバルトからなるものであった。また、この前駆体粉の電子顕微鏡写真を図 4 に示した。

【0045】

得られた前駆体粉を熱処理温度 500℃で焼成した。得られた焼成体の比表面積は $81.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、この焼成体の X 線粉末回折を行った結果、図 3 に示すように、酸化コバルトがメインピークの回折パターンが得られ、目的物質であるペロブスカイト型複合酸化物の回折ピークは殆ど得られなかった。

【0046】

さらに、この前駆体粉を熱処理温度 400, 600, 700, 1000℃で焼

成した。得られた各焼結体の X 線粉末回折を図 3 に示し、また得られた化合物と比表面積を表 2 に示した。

【0047】

【表 2】

熱処理温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)	X 線粉末回折結果
110	98.1	La(OH) ₃ +CoOOH
400	81.0	Co ₃ O ₄
500	63.8	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄
600	39.9	La ₂ O ₃ +Co ₃ O ₄ +LaCoO ₃
700	7.2	La ₂ O ₃ +LaCoO ₃
1000	1.0	LaCoO ₃

【0048】

表 2 に見られるように、比較例の前駆体粉は結晶性の La 水酸化物と Co 水酸化物からなり、このものは熱処理において酸化物形態の結晶性化合物を経てペロブスカイト型複合酸化物を経ることがわかる。したがって、ペロブスカイト型複合酸化物単相を得るには 700℃を超える高温を必要とし、このために、得られるペロブスカイト型複合酸化物は比表面積が非常に小さなものとなる。

【0049】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、水酸化物、炭酸塩、蓆酸塩、酢酸塩、シアン塩、酸化物などの結晶性中間物質を経由せず、非晶質材料から直接ペロブスカイト型複合酸化物を得ることができる。すなわち、本発明に従う前駆体物質を用いると、より低温で短時間の熱処理条件で目的物質であるペロブスカイト型複合酸化物を得ることができ、これまでのものにはない高い比表面積を有する活性なペロブスカイト酸化物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に従う前駆体物質を熱処理温度を変えて焼成した場合の焼成品の X 線回折像を示す図である。

【図 2】

本発明に従う前駆体物質の透過型電子顕微鏡写真である。

【図 3】

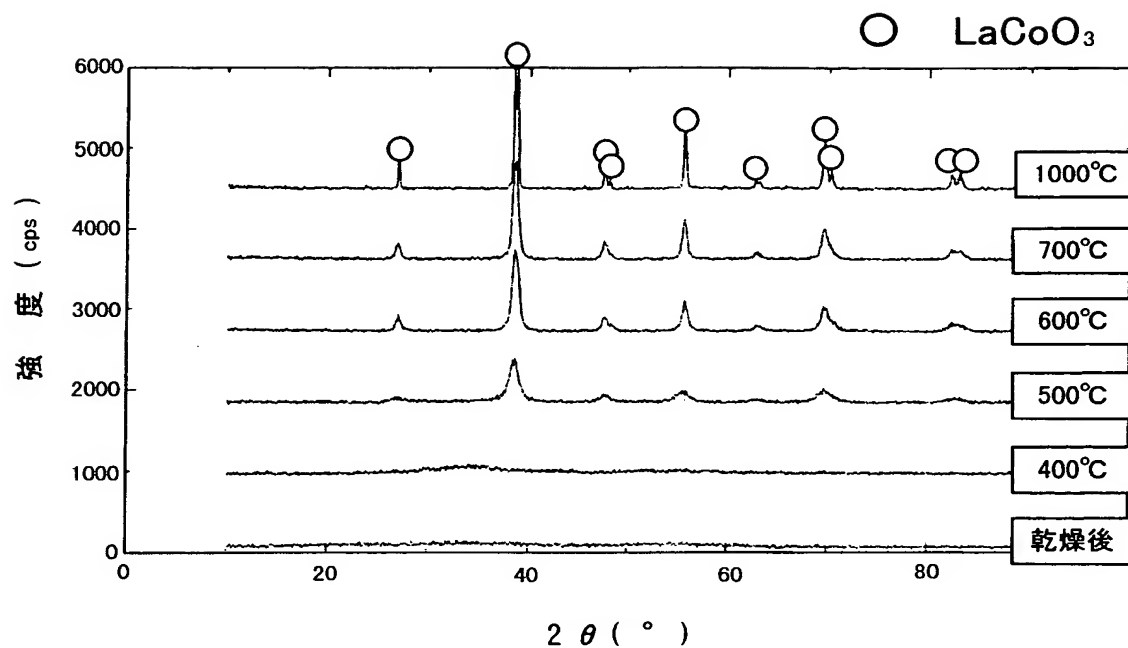
比較例の前駆体物質を熱処理温度を変えて焼成した場合の焼成品の X 線回折像を示す図である。

【図 4】

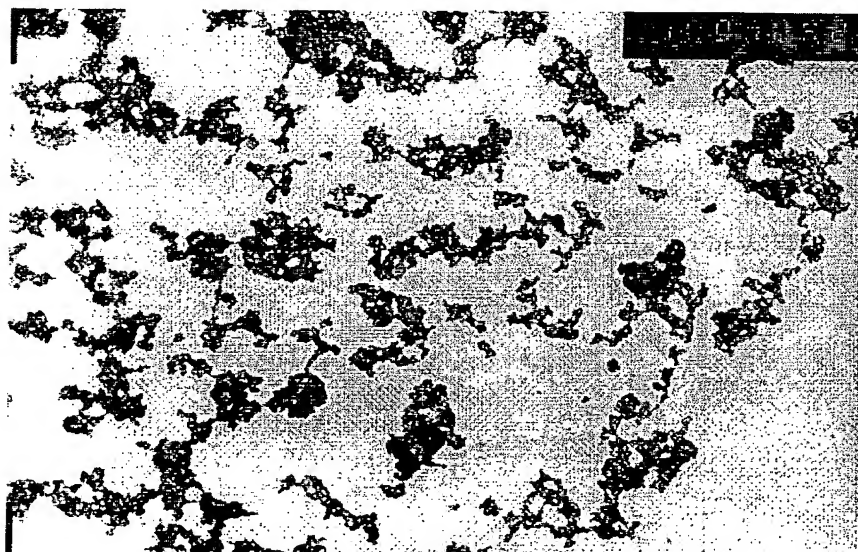
比較例の前駆体物質の透過型電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

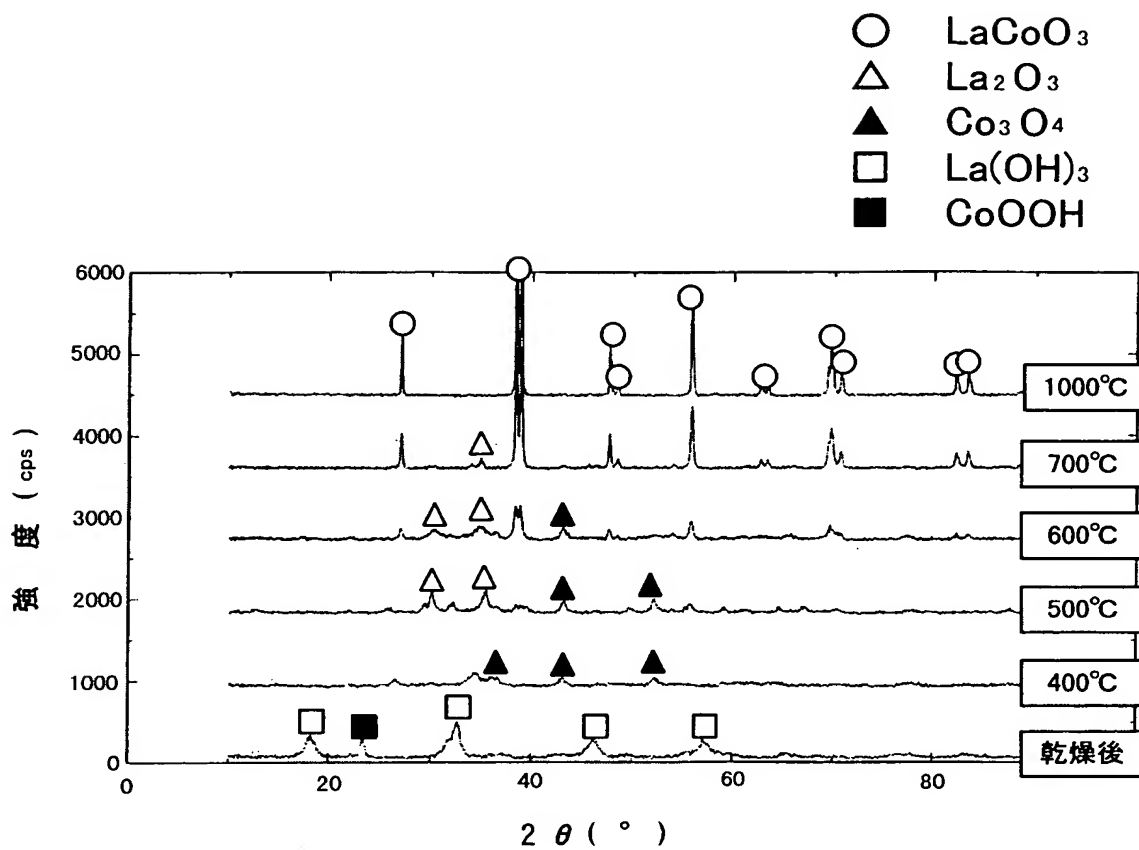
【図 1】



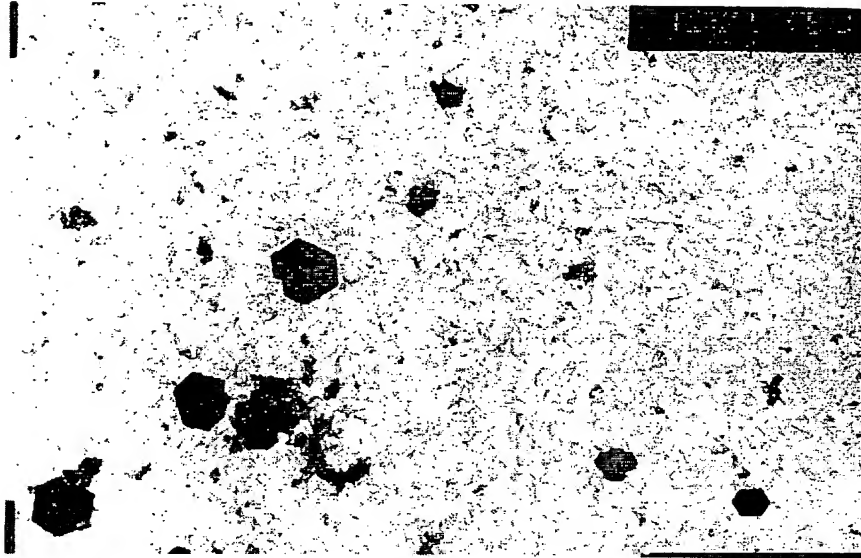
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低い熱処理温度でもペロブスカイト型複合酸化物単相が生成できるようなペロブスカイト型複合酸化物の前駆体物質を得て、比表面積の高いペロブスカイト型複合酸化物を製造する。

【解決手段】 希土類元素 R の少なくとも 1 種と遷移金属元素 T の少なくとも 1 種を含有する粉状原料からなる前駆体物質を熱処理してペロブスカイト (RTO₃) 型の複合酸化物相を生成させるさいに、前記の前駆体物質料として該複合酸化物を生成するに必要な量比の R および T 成分を含有する非晶質物質を使用することを特徴とするペロブスカイト型複合酸化物の製造法である。得られるペロブスカイト型複合酸化物の比表面積は 10 m²/g を超える。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 0 0 8 0
受付番号	5 0 3 0 0 5 1 3 4 0 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月28日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 0 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 4 7 9 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号
氏 名	同和鉱業株式会社